

室温形成ZnO:V薄膜のN添加による高品質化

著者	鈴木 智也
雑誌名	東北大学電通談話会記録
巻	86
号	1
ページ	164-165
発行年	2017-08
URL	http://hdl.handle.net/10097/00121413

修士学位論文要約（平成29年 3 月）

室温形成 ZnO:V 薄膜の N 添加による高品質化

鈴木 智也

指導教員：鷲尾 勝由， 研究指導教員：川島 知之

Quality Improvement of V-doped ZnO Thin Films
Grown at Room Temperature by N Doping

Tomoya SUZUKI

Supervisor: Katsuyoshi WASHIO, Research Advisor: Tomoyuki KAWASHIMA

In this study, in order to realize the flexible transparent piezoelectric sensors by using the vanadium (V)-doped ZnO film (VZO) on the polymer substrates, low-temperature growth of transparent conductive VZO films and transparent piezoelectric N-doped VZO films (VZON) were investigated. It was demonstrated that the VZO films can be grown with desired transparency, conductivity, and crystallinity at low temperature below the glass transition temperature of the polymer substrates. A low resistivity of 1.0 mΩcm and a high optical transmittance of 80% can be attained for the VZO films on a polymer substrate below the glass transition temperature. Furthermore, N and V co-doping was found effective to attain the good crystallinity which is comparable to the ZnO film grown at 450°C, high optical transmittance of 75%, and high resistivity of 1.0 MΩcm by room-temperature growth.

1. はじめに

酸化亜鉛(ZnO)はバンドギャップ 3.37 eV の直接遷移型半導体であり、可視光に対する透過性や圧電性を有する¹⁾。ZnO に不純物として遷移金属であるバナジウム(V)を添加した ZnO 薄膜(VZO)は導電性や圧電性の向上が可能であることから、透明電極や圧電素子への応用が期待されている。近年、このような材料の高分子フィルム基板上への応用展開が注目されている。高分子フィルム基板を用いることで、デバイスの携帯性や収納性の向上、軽量化、生産コストの低減などが期待できる²⁾。しかし、一般的な高分子材料は低いガラス転移温度を有するために、高温での ZnO 成膜に用いることは困難であり、概ね 200°C 以下での低温成膜に適用しなければならない。本研究では、VZO 薄膜と高分子フィルム基板を組み合わせた透明圧電センサーを提案し、その実現に必要な VZO 透明導電膜に加え、圧電膜に求められる高 c 軸配向性と高電気抵抗率を兼ね備えた VZO 透明薄膜の低温形成を試みた。

2. VZO 透明導電膜の低温形成³⁾

RF マグネトロンスパッタ法(プラズマ種：Ar, 全圧 1 Pa)を用いた高分子フィルム上への低抵抗率 VZO 薄膜の低温形成を試みた。ポリカーボネート(PC)基板と石英基板上に 50 nm 厚の VZO 薄膜を堆積し、諸特性を評価した。VZO 薄膜の抵抗率の V 添加量、RF パワー、成膜温度依存性を図 1 に示した。150°C、150 W で成膜した場合、石英基板上の VZO 薄膜と同様の V 添加量依存性を示し、低抵抗率化した。いずれの基板

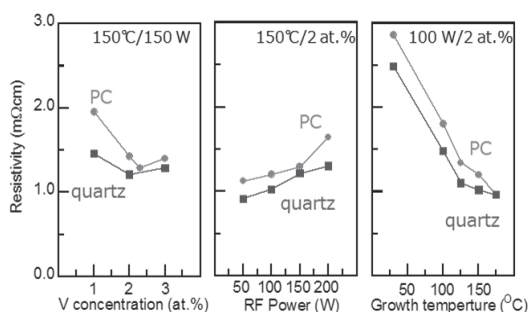


図 1 抵抗率の V 添加量、RF パワー、成膜温度依存性。

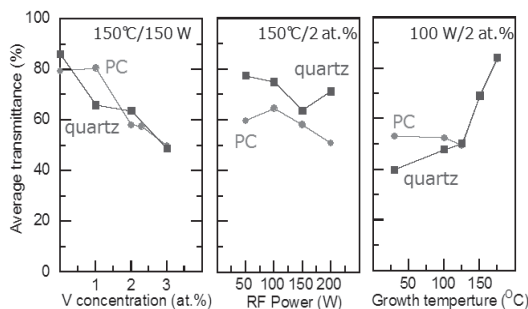


図 2 透過率の V 添加量、RF パワー、成膜温度依存性。

上でも、V 添加量約 2 at.% で 1.2 mΩcm の抵抗率を示した。さらに、RF パワーを 100 W、成膜温度を 175°C にすることで抵抗率は 1.0 mΩcm まで低下した。VZO 薄膜の平均透過率(波長 450 - 800 nm)の V 添加量、RF パワー、成膜温度依存性を図 2 に示した。150°C、

100 W で PC 基板上に堆積した VZO 薄膜の透過率は、石英基板上と同様、V 添加量の増加に伴い 80% から 50% まで低下した。低 RF パワー化により透過率はわずかに改善するものの、成膜温度の上昇が透過率改善にはより効果的であり、175°C まで上げることでも抵抗率を維持した状態で透過率は 80% に改善した。結果として、高分子フィルム基板上でも、石英基板上と同等の透明導電膜として十分な物性を備えた VZO 薄膜が得られた。

3. VZO 透明圧電膜の低温形成⁴⁾

透明圧電膜の低温形成に向けて、窒素(N)添加による室温形成 VZO 薄膜の高 c 軸配向・高抵抗率・高透過率化を図った。低温で成膜した VZO 薄膜には、多数形成される格子欠陥(酸素欠損: V_O 、格子間亜鉛: Zn_i)の影響により、配向性と透過率が劣化する⁵⁾。N 原子は ZnO 中の O 原子を置換することが報告されていることから⁶⁾、V 添加によって生じる格子欠陥、特に V_O の発生を N 添加によって抑制し、高配向・高透過率化することを期待した。膜中への N 添加は、Ar スパッタリングガス中への N_2 混合によって試みた。全圧は 1 Pa に固定し、 N_2 分圧によって添加量を調整した。

ZnO、VZO、N 添加 VZO (VZON) 薄膜の XRD パターンを図 3 に示した。高濃度 V 添加によって配向性が劣化した 3-at.% VZO 薄膜は、 N_2 分圧比 5% で成膜することにより結晶性が特異的に向上し、450°C の高温堆積 ZnO 膜に匹敵する高い c 軸配向性を得た。VZON 薄膜 (N_2 分圧比 5%) と VZO 薄膜の平均可視光透過率の V 添加量依存性を図 4 に示した。VZO 薄膜の場合、V 添加量の増加に伴って透過率は漸減し、4 at.% で透過率は 18% にまで低下したが、N の添加によって 75% まで改善した。また、V 添加による透過率の劣化がほとんど見られなくなった。これは N によって V_O が補償され、 V_O に起因する可視光の吸収が抑制されたためと考えられる。ZnO、VZO、VZON 薄膜の光透過スペクトルを図 5 に示した。N 添加により透過率は改善されたが、波長 400~550 nm 付近において透過率の局所的な低下が見られる。これは、薄膜中に N 原子が取り込まれた結果、窒化亜鉛が生成され、窒化亜鉛のバンドギャップ (2.0~2.5 eV) に相当する波長帯に吸収が生じたと考ええる。VZON 薄膜 (N_2 分圧比 5%) と VZO 薄膜の抵抗率の V 添加量依存性を図 6 に示した。V 添加により低下した抵抗率は、N 添加により 3 mΩ cm 程度から 1 MΩ cm 程度にまで増大した。これは N 添加によって VZO 中の主要ドナー⁵⁾である Zn_i が窒化されたためであると考ええる。ZnO、VZO、VZON (N_2 分圧比 5%) 薄膜のラマンスペクトルを図 7 に示した。約 270 cm^{-1} に現れたピークは Zn-N_O に

由来する振動モードであり、この結果は、格子中の O 格子位置に N 原子が存在していることを示しており、 V_O の補償や Zn_i の窒化により現れたものと考ええる。

4. まとめ

本研究により、所望の物性値を有する VZO 透明導電膜ならびに透明圧電膜の低温形成が、V と N の共添加により可能であることを示した。本研究で得られた知見は VZO 薄膜の高分子フィルム基板上での応用展開に有効である。

文献

- 1) 八百隆文, “ZnO 系の最新技術と応用”, シーエムシー出版, 2007.
- 2) D. H. Zhang et al., *Appl. Surf. Sci.* **158** (2000) 43.
- 3) T. Suzuki et al., *Thin Solid Films* **605** (2016) 53.
- 4) T. Suzuki et al., *Mat. Sci. Semicond. Proc.* (2017) in press.
- 5) T. Kawashima et al., *Mat. Sci. Semicond. Proc.* (2017) in press.
- 6) J.C. Fan et al., *Prog. Mater. Sci.* **58** (2013) 874.

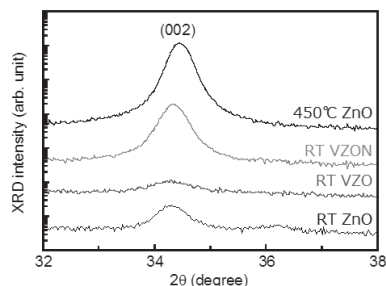


図 3 ZnO, VZO, VZON の XRD パターン。V 濃度は 3 at.%。

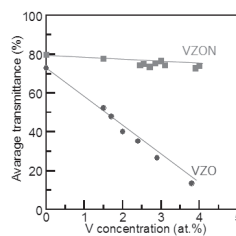


図 4 VZO と VZON の可視光透過率と V 添加量の関係。

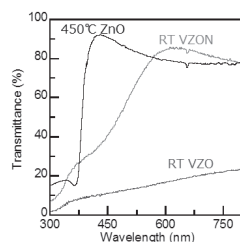


図 5 光透過率スペクトル。V 濃度は 3 at.%。

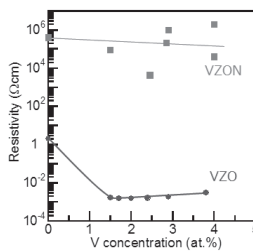


図 6 VZO と VZON の抵抗率と V 添加量の関係。

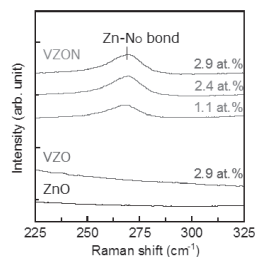


図 7 Raman スペクトル。励起波長は 532 nm。